

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成22年4月30日 (2010.4.30)

【公開番号】特開2009-32492(P2009-32492A)

【公開日】平成21年2月12日 (2009.2.12)

【年通号数】公開・登録公報2009-006

【出願番号】特願2007-194516(P2007-194516)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/134 (2010.01)

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/1395 (2010.01)

H 0 1 M 4/70 (2006.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/0569 (2010.01)

H 0 1 M 10/0568 (2010.01)

H 0 1 M 2/02 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/02 1 0 5

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 4/02 1 1 2

H 0 1 M 4/70 A

H 0 1 M 10/00 1 0 2

H 0 1 M 10/00 1 1 4

H 0 1 M 10/00 1 1 3

H 0 1 M 2/02 A

H 0 1 M 2/02 F

【手続補正書】

【提出日】平成22年3月11日 (2010.3.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、負極集電体上に、ケイ素 (S i) を含有すると共に複数の細孔を有する負極活物質、を含む負極活物質層を有し、

充放電後において、ケイ素の単位重量当たりにおける 3 n m 以上 2 0 0 n m 以下の孔径の細孔群の容積は 0 . 3 c m³ / g 以下であり、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率は 2 0 0 n m 以上 1 5 0 0 0 n m 以下の孔径にピークを示すように分布する

リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記ケイ素の単位重量当たりにおける細孔群の容積は 0 . 1 c m³ / g 以下であり、前記水銀の浸入量の変化率は 7 0 0 n m 以上 1 2 0 0 0 n m 以下の孔径にピークを示す、請

求項 1 記載の リチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記ケイ素の単位重量当たりにおける細孔群の容積は $0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であり、前記水銀の浸入量の変化率は 1000 nm 以上 10000 nm 以下の孔径にピークを示す、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記負極活物質層は、前記細孔内に酸化物含有膜を有する、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記酸化物含有膜は、ケイ素、ゲルマニウム (Ge) およびスズ (Sn) のうちの少なくとも 1 種の酸化物を含有する、請求項 4 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記酸化物含有膜は、液相析出法、ゾルゲル法、塗布法あるいは浸漬法によって形成されている、請求項 4 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記負極活物質層は、前記細孔内に リチウム (Li) と合金化しない金属材料を有する、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記金属材料は、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、亜鉛 (Zn) および銅 (Cu) のうちの少なくとも 1 種を含有する、請求項 7 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

前記金属材料は、鍍金法によって形成されている、請求項 7 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

前記負極活物質層は、前記細孔内にフッ素樹脂を有する、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 11】

前記フッ素樹脂は、エーテル結合 (-O-) を有する、請求項 10 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 12】

前記フッ素樹脂は、パーフルオロポリエーテルである、請求項 10 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 13】

前記フッ素樹脂は、浸漬法によって形成されている、請求項 10 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 14】

前記負極活物質は、複数の粒子状である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 15】

前記複数の粒子状の負極活物質は、多層構造を有する、請求項 14 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 16】

前記負極活物質は、気相法によって形成されている、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 17】

前記負極活物質は、鉄、コバルト、ニッケル、クロム (Cr)、チタン (Ti) およびモリブデン (Mo) のうちの少なくとも 1 種の金属元素を含有する、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 18】

前記負極活物質は、その厚さ方向において、高酸素含有領域および低酸素含有領域を有

する、請求項 1 記載の リチウムイオン二次電池。

【請求項 19】

前記負極集電体の表面の十点平均粗さ R_z は、 $1.5 \mu m$ 以上 $6.5 \mu m$ 以下である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 20】

負極集電体上に、ケイ素を含有すると共に複数の細孔を有する負極活物質、を含む負極活物質層を有し、

充放電後において、ケイ素の単位重量当たりにおける $3 nm$ 以上 $200 nm$ 以下の孔径の細孔群の容積は $0.3 cm^3 / g$ 以下であり、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率は $200 nm$ 以上 $15000 nm$ 以下の孔径にピークを示すように分布する

リチウムイオン二次電池用負極。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、負極集電体上に負極活物質層を有する リチウムイオン二次電池用負極 およびそれを備えた リチウムイオン二次電池 に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性を向上させることが可能な リチウムイオン二次電池用負極 および リチウムイオン二次電池 を提供することにある。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明の リチウムイオン二次電池用負極 は、負極集電体上にケイ素を含有すると共に複数の細孔を有する負極活物質を含む負極活物質層を有し、充放電後において、ケイ素の単位重量当たりにおける $3 nm$ 以上 $200 nm$ 以下の孔径の細孔群の容積が $0.3 cm^3 / g$ 以下であり、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率が $200 nm$ 以上 $15000 nm$ 以下の孔径にピークを示すように分布するものである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、負極が負極集電体上にケイ素を含有すると共に複数の細孔を有する負極活物質を含む負極活物質層を有し、充放電後において、ケイ素の単位重量当たりにおける3 nm以上200 nm以下の孔径の細孔群の容積が $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であり、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率が200 nm以上15000 nm以下の孔径にピークを示すように分布するものである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極によれば、ケイ素を含有する負極活物質が複数の細孔を有すると共に、充放電後において、ケイ素の単位重量当たりにおける3 nm以上200 nm以下の孔径の細孔群の容積が $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であり、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率が200 nm以上15000 nm以下の孔径にピークを示すように分布する。この場合には、充放電時に負極活物質が高活性で膨張・収縮しやすい場合においても、負極活物質が他の物質と反応しにくくなると共に、負極活物質層が負極集電体から剥離しにくくなる。これにより、本発明のリチウムイオン二次電池用負極を備えたリチウムイオン二次電池では、サイクル特性を向上させることができる。特に、ケイ素の単位重量当たりにおける細孔群の容積および水銀の浸入量の変化率がピークを示す孔径がそれぞれ $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下および700 nm以上12000 nm以下、さらに $0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ および1000 nm以上10000 nm以下であれば、サイクル特性をより向上させることができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

図3は電極反応前における負極の他の断面構造を表しており、図2に対応している。なお、図3では、負極活物質層2が埋め込み材として電極反応物質と合金化しない金属材料を有している場合を示している。図3に示したように、複数の負極活物質粒子201が形成されたのち、液相法などによって金属材料203が形成されると、その金属材料203は細孔202内に入り込む。すなわち、金属材料203は、隣接する負極活物質粒子201間の隙間（細孔202A）や、負極活物質粒子201の表面に生じたひげ状の微細な突起部間の空隙（細孔202B）や、負極活物質粒子201内の隙間（細孔202C）に入り込む。図3において、最上層の負極活物質粒子201の表面に金属材料203が点在していることは、その点在箇所に上記した微細な突起部が存在していること表している。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

リチウムと遷移金属元素とを含むリチウム複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物（ $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ ）、リチウムニッケル複合酸化物（ $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（ $\text{Li}_x \text{Ni}_{(1-z)} \text{Co}_z \text{O}_2$ （ $z < 1$ ））、リチ

ウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{Li}_x \text{Ni}_{(1-v-w)} \text{Co}_y \text{Mn}_w \text{O}_2$ ($v + w < 1$))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) などが挙げられる。中でも、ニッケルを含む複合酸化物が好ましい。高い電池容量および優れたサイクル特性が得られるからである。また、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 (LiFePO_4) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($\text{LiFe}_{(1-u)} \text{Mn}_u \text{PO}_4$ ($u < 1$)) などが挙げられる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0173

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0173】

図17および図18は、それぞれ充放電後における実施例2-8, 2-9の二次電池について測定した水銀の浸入量の変化率の分布である。図17および図18に示したように、実施例2-8, 2-9では、充放電後において、水銀の浸入量の変化率が200nm以上15000nm以下の孔径に1つのピークを示した。この場合におけるピークの孔径は、実施例2-8で7000nmであり、実施例2-9で8000nmであった。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0215

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0215】

表13に示したように、負極活物質が金属元素を含有する実施例13-1~13-6においても、その金属元素を含有しない実施例2-8と同様に、放電容量維持率が増加して70%以上になった。この場合には、金属元素を含有する場合において放電容量維持率がより高くなる傾向を示した。これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質が金属元素を含有する場合においてもサイクル特性が向上すると共に、その金属元素を含有すればサイクル特性がより向上することが確認された。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0229

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0229】

【表 16】

負極活物質:ケイ素, 十点平均粗さ $R_z=3.5\mu\text{m}$

	負極活物質		酸化物含有膜		単位 容積 (cm^3/g)	ピークの 孔径 (nm)	放電容量 維持率 (%)
	層数 (層)	形成 方法	種類	形成 方法			
実施例 2-8	6	電子ビーム 蒸着法	SiO_2	液相 析出法	0.1	7000	90
実施例 16-1		スパッタ法					87
実施例 16-2		CVD 法					86
比較例 2-1	6	電子ビーム 蒸着法	SiO_2	液相 析出法	0.1	50	55
比較例 2-4						20000	38
比較例 16-1	6	スパッタ法	SiO_2	液相 析出法	0.1	50	49
比較例 16-2						20000	58
比較例 16-3	6	CVD 法	SiO_2	液相 析出法	0.1	50	50
比較例 16-4						20000	55

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0240

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0240】

表 17 に示したように、溶媒が F E C 等を含有する実施例 17 - 1 ~ 17 - 8 においても、それらを含有しない実施例 2 - 8 と同様に、放電容量維持率が増加して 70 % 以上になった。この場合には、溶媒が F E C 等を含有する場合において放電容量維持率がより高くなると共に、溶媒が P R S を含有する場合において膨れ率がより小さくなる傾向を示した。特に、フッ素化炭酸エステルを用いる場合には、F E C よりも D F E C において放電容量維持率が高くなった。これらのことから、本発明の二次電池では、溶媒の組成や電解質塩の種類を変更してもサイクル特性が向上することが確認された。この場合には、溶媒が不飽和結合を有する環状炭酸エステル、フッ素化炭酸エステル、スルトン、あるいはホウ素およびフッ素を有する電解質塩を含有し、炭酸モノフルオロエチレンよりも炭酸ジフルオロエチレンを含有すればサイクル特性がより向上すると共に、溶媒がスルトンを含有すれば膨れ特性が向上することが確認された。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0249

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0249】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記した実施の形態および実施例において説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。_____

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0252

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0252】

また、上記した実施の形態および実施例では、リチウムイオン二次電池の種類として、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表される場合について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極活物質の充電容量を正極活物質の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に伴う容量とリチウムの析出および溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和によって表される場合についても同様に適用可能である。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0253

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0253】

また、上記した実施の形態および実施例では、電池構造が角型、円筒型およびラミネートフィルム型である場合、ならびに電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、本発明のリチウムイオン二次電池は、コイン型あるいはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合についても同様に適用可能である。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0254

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0255

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0255】

また、上記した実施の形態および実施例では、本発明のリチウムイオン二次電池用負極あるいはリチウムイオン二次電池におけるケイ素の単位重量当たりにおける3nm以上200nm以下の孔径の細孔群の容積について、実施例の結果から導き出された数値範囲を適正範囲として説明しているが、その説明は、容積が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本発明の効果をj得る上で特に好ましい範囲であり、本発明の効果が得られるのであれば、容積が上記した範囲から多少外れてもよい。このことは、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率がピークを示す孔径や、負極集電体の表面の十点平均粗さなどについても同様である。